

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

2 395 141

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21)

N° 77 19355

(54) Feuille antidérapante et procédé pour l'obtenir.

(51) Classification internationale (Int. Cl.²). **B 32 B 3/10; D 21 H 1/02.**

(22) Date de dépôt 21 juin 1977, à 10 h 20 mn.
(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 3 du 19-1-1979.

(71) Déposant : CENTRE TECHNIQUE DE L'INDUSTRIE DES PAPIERS, CARTONS ET
CELLULOSES, résidant en France.

(72) Invention de : Pierre Girard, Joseph Dussaud et Jean-Pierre Maume.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Michel Laurent.

L'invention se rapporte à un nouveau type de feuille antidérapante ; elle concerne également un procédé pour obtenir de tels produits.

Les feuilles antidérapantes sont des produits en soi bien connus de sorte qu'il n'est pas utile de les décrire ici en détail. Sommairement, il s'agit de produits qui se présentent sous forme d'une feuille, ayant un coefficient de frottement élevé, c'est-à-dire une résistance élevée au glissement lors des frottements surface contre surface.

10 On a proposé plusieurs procédés pour préparer ces produits dont la structure fondamentale se compose d'une feuille-support en matière quelconque telle que papier, carton, étoffe, métal ou autres, revêtue sur l'une au moins de ses deux faces principales d'une couche contenant une matière antidérapante.

15 Une première méthode consiste à enduire la feuille support d'une composition à base de silice colloïdale. Cette solution, quoique largement répandue ne donne pas entière satisfaction, car les propriétés antidérapantes obtenues sont le plus souvent insuffisantes, sauf entre deux surfaces traitées de la même façon, de sorte que 20 l'effet recherché, notamment au contact de surfaces lisses, est assez peu efficace. En outre, on reproche souvent à ces produits leur caractère un peu trop abrasif.

On a également suggéré, notamment pour la fabrication des "sets" de table, d'utiliser des feuilles très minces en polystyrène expansé. 25 Si ces produits ont des propriétés antidérapantes généralement satisfaisantes, ils restent encore d'un prix élevé, ne sont guère résistants mécaniquement, absorbent mal les liquides, sont difficiles à imprimer et enfin, impossibles à détruire après usage, car ils ne sont pas biodégradables.

30 Plus récemment, on a proposé d'enduire une feuille avec une encre type flexographique comportant des microsphères dispersées dans un polymère en solution dans un solvant. Cette technique reste très coûteuse et difficile à mettre en oeuvre et est limitée dans ses applications, car on reste toujours tributaire du polymère liant et 35 de son solvant.

La présente invention pallie ces inconvénients. Elle se rapporte à un nouveau produit antidérapant en feuille, économique, résistant, ayant une main excellente et de bonnes propriétés. Cette feuille du type constitué par une feuille-support revêtue sur l'une au 40 moins de ses deux faces principales d'une couche d'enduction conte-

nant une matière antidérapante, se caractérise en ce que la couche antidérapante est formée par une composition en soi connue pour le couchage du papier, dans laquelle sont dispersées des microsphères creuses et déformables en matière plastique.

5 Le "couchage" est une opération bien connue dans l'industrie papetière. Elle consiste schématiquement à déposer sur le matériau en feuille, considéré comme un simple support, un véritable revêtement externe qui a pour rôle de modifier les propriétés superficielles de la feuille et de lui conférer des aptitudes mieux adaptées à 10 son utilisation future et des caractéristiques particulières telles que notamment l'opacité, l'imprimabilité, l'état de surface, la blancheur, etc. En pratique, les compositions de couchage contiennent de l'eau, des charges minérales telles que du kaolin, du carbonate de calcium, du talc, du sulfate de baryum, etc, ou des liants de ces 15 charges tels que amidon, caséine, alcool polyvinyle, latex styrène-butadiène, etc, et éventuellement des adjuvants choisis en fonction des résultats visés.

Ces charges minérales représentent en poids la part la plus importante de ces compositions.

20 Par "microsphères creuses et déformables", on désigne des particules de matière thermoplastique creuses et déformables (c'est-à-dire susceptibles de s'écraser légèrement sous l'effet d'une pression), de faible dimension, c'est-à-dire de l'ordre du micron à plusieurs dizaines de microns, de forme générale sphérique, contenant à l'intérieur 25 un agent d'expansion liquide et volatile non solvant de la matière thermoplastique. La préparation de ces microsphères qui s'expansent sous l'effet de la chaleur en formant des cellules ouvertes et/ou fermées, est décrite notamment dans le brevet belge 641.711 et sont couramment appelées "microsphères". La plupart des polymères peuvent 30 convenir pour la préparation de tels corps. Avantageusement, on utilise des microsphères de dimension inférieure à cent (100) microns, de préférence voisine de un (1) à dix (10) microns, notamment en poly-chlorure de vinylidène (pvdc) ou en copolymère à base de chlorure de vinylidène, notamment à base d'acrylonitrile, contenant par exemple 35 de l'isobutane comme agent d'expansion. Elles sont commercialisées notamment par DOW CHEMICAL Corp. sous l'appellation "SARAN".

On peut également utiliser des microsphères obtenues à partir d'autre matières polymères.

Ces microsphères représentent avantageusement en poids de cinq 40 (5) à vingt (20) pour cent en poids du poids de la couche antidérapante.

pante ; cette proportion est de préférence voisine de dix (10) à quinze (15) pour cent en poids.

L'emploi des microsphères en papeterie était déjà connu. Mais on avait utilisé ces produits comme charge introduite dans la sus-
5 pension aqueuse pour donner notamment de l'opacité et du volume massique. L'invention se rapporte certes au même moyen, mais utilisé de façon différente et en vue d'un autre résultat.

En pratique, comme feuille-support, on utilise un élément choisi dans le groupe du papier, du carton, des étoffes, des non-tissés,
10 des films en matière plastique ou des feuilles métalliques et ce, en fonction des propriétés finales désirées.

Un procédé pour la réalisation des feuilles antidérapantes selon l'invention consiste d'une manière en soi connue :

- à enduire une feuille-support d'une couche contenant une ma-
15 tière antidérapante,

- à sécher la couche déposée,

- à réceptionner la feuille ainsi préparée,

et se caractérise en ce que :

. on effectue l'enduction avec une composition connue de couchage pour le papier, dans laquelle on a dispersé des microsphères creuses et déformables en matière plastique contenant un agent suscepti-
20 ble de s'expander sous l'effet de la chaleur,

. et en ce que l'on sèche la feuille enduite de manière connue dans des conditions de température suffisantes pour provoquer l'ex-
25 pansion de l'agent contenu à l'intérieur des microsphères.

En pratique, la composition de couchage est en dispersion dans l'eau ou éventuellement dans un liquide organique.

L'enduction s'effectue par toutes les techniques classiques et connues telles que notamment les lames d'air, la pulvérisation, les
30 barres doseuses rotatives, les lames traînantes, les cylindres mille points ou analogues.

La phase d'expansion s'effectue au choix du technicien soit de suite après le couchage, soit ultérieurement. Cette dernière solution présente l'avantage d'avoir à manipuler une feuille qui se comporte
35 comme une feuille classique, c'est-à-dire facilement enroulable et manipulable. On peut alors effectuer l'expansion par exemple lors de l'impression ou lors du façonnage des articles désirés.

La manière dont l'invention peut être réalisée et les avantages qui en découlent ressortiront mieux des exemples de réalisation qui
40 suivent donnés à titre indicatif et non limitatif.

EXEMPLE 1

Dans un mélangeur, on prépare sous agitation et à température ambiante une composition contenant en partie en poids :

	. charges minérales (telles que carbonate de calcium, kaolin, oxyde de titane, sulfate de baryum, talc, etc)	84
5	. agent dispersant (polyacrylate de soude)	0,3
	. microsphères de pvdc contenant de l'isobutane comme agent d'expansion, diamètre moyen avant expansion 6μ (marque commerciale SARAN type XD 7683-OO de DOW Chemical	16
10	. liant (latex de butadiène-styrène)	16
	. agent hydrojugeant (mélamine-formol)	0,5
	. agent anti-mousse	0,2
15	. eau	qsp pour une concentration de 50% en poids de matières sèches.

Il s'agit d'une composition classique de couchage à laquelle, on a simplement ajouté des microsphères.

20. On dépose cette composition par la technique dite de la lame d'air sur un papier avec bois pesant 60 g/m² (soixante grammes au mètre carré), collé encre 5 (norme AFNOR) d'épaisseur moyenne de 70μ à raison de 12 g/m² (douze grammes au mètre carré) par face en produits secs. On enduit tout d'abord une face, puis on sèche partiellement la couche à température relativement basse, par exemple voisine de 50°C, puis on enduit l'autre face, et enfin, on sèche la couche de manière habituelle à 110-120°C, ce qui provoque simultanément l'expansion des microsphères sur les deux faces (temps normal de séchage voisin de cinq (5) secondes).

30. Les microsphères expansées se trouvent ancrées mécaniquement dans la couche d'enduction, mais leur diamètre moyen a considérablement augmenté pour être compris entre 30 et 60μ .

Le papier fini est enroulé de manière classique. Il présente les caractéristiques suivantes :

35	. épaisseur moyenne	145μ
	. poids	84 g/m ²
	. volume massique	1,8
	. coefficient de frottements : comme détaillé ci-après	
	- sur métal statique	1,8
40	dynamique	2,0

- sur verre statique	2,5
dynamique	3,2

Ce papier présente d'excellentes propriétés antidérapantes.

A titre de comparaison, le coefficient de frottement d'une 5 feuille en polystyrène expansé, d'épaisseur 120 μ utilisée couramment pour la fabrication de "sets" de table serait dans les mêmes conditions de mesure :

10	- sur métal statique	0,8
	dynamique	0,7
10	- sur verre statique	1,5
	dynamique	1,1

Le coefficient de frottement est déterminé au dynamomètre INSTRON de la manière suivante.

L'éprouvette est fixée à la base d'un mobile d'une masse de 15 cinq cent (500) grammes (76 x 26 millimètres de surface de base).

Par traction, on déplace le mobile sur un plan horizontal à la vitesse de cinquante (50) centimètres par minute et on enregistre les forces nécessaires au déplacement, puis au mouvement.

Le coefficient de frottement statique est donné par le rapport 20 entre la force amorçant le mouvement et la masse du mobile.

Le coefficient de frottement dynamique est donné par le rapport entre la force enregistrée pendant le mouvement et la masse du mobile.

EXEMPLE 2

25 On répète l'exemple 1 aux variantes suivantes :

.	composition d'enduction	
	- microsphères	12,5 parties
	- charges minérales	87,5 parties
.	papier-support (avec bois)	50 g/m ²
30	. dépôt deux faces	5,5 g/m ² /face
	Le papier antidérapant obtenu présente les caractéristiques suivantes :	
	. épaisseur moyenne	115 à 120 μ
	. volume massique	1,9
35	. poids	61 g/m ²

EXEMPLE 3

Toujours sous agitation et à température ambiante, on prépare la composition suivante en milieu organique :

.	résine acrylique (Plexigum de Rhom et Haas)	7 parties
40	. charges minérales (talc, carbonate de cal-	

2395141

	cium, etc.)	26 parties
	. acétate d'éthyle	20 parties
	. acétate d'éthyle glycol	6 parties
	. dispersant (BYK-B104)	8 parties
5	. colorant pigmentaire	0,2 parties
	. alcool butylique	3 parties
	. microsphères SARAN type XD 7683-00	10 parties

On dilue cette composition avec de l'acétate d'éthyle pour ajuster la viscosité de l'ensemble en fonction du degré souhaité 10 pour l'enduction.

On enduit une feuille-support en chlorure de polyvinyle de 250 μ d'épaisseur par la technique mille points (dépôt 5 g/m² en produits secs), puis en continu, on chauffe à 85°C pour évaporer le solvant et provoquer simultanément l'expansion des microsphères.

15 On obtient un excellent support antidérapant dans lequel les microsphères expansées sont solidement ancrées dans la couche d'enduction.

EXEMPLE 4

On répète l'exemple 3 avec la composition suivante :

20	. nitrocellulose	12 parties
	. microsphères SARAN (XD 7683-00)	5 parties
	. acétate d'éthyle	20 parties
	. éthanol	44 parties
	. plastifiant (phtalate de butyle)	1 partie
25	. colorant	1 partie

On applique cette composition sur un papier par impression flexographique. On obtient d'excellentes propriétés antidérapantes.

EXEMPLE 5

On répète l'exemple 1 en n'enduisant qu'une seule face d'un 30 papier de 120 g/m² par exemple et en séchant à 110-120°C.

On obtient un papier antidérapant dont la face non enduite peut être collée sous des objets tels que cendriers, bibelots, etc., destinés à être posés sur des surfaces polies. Ce papier antidérapant et non abrasif évite que les objets glissent sur ces surfaces et les 35 rayent.

EXEMPLE 6

On répète l'exemple 1 à une seule variante. On séche les deux couches déposées à une température suffisante pour provoquer le séchage mais insuffisante pour provoquer l'expansion des microsphères. On 40 enroule de manière habituelle la feuille enduite séchée. Celle-ci se

manipule alors comme un papier classique.

On découpe ultérieurement cette feuille aux dimensions souhaitées et on provoque l'expansion à la chaleur, par exemple au cours d'opérations destinées à ajouter un effet décoratif : léger gaufrage, 5 impression de motifs, etc.

On obtient une feuille antidérapante convenant particulièrement bien à la confection de "sets" de table.

Les feuilles préparées conformément à l'invention se caractérisent par un aspect daim et velours apprécié, un volume massique élevé, un toucher rappelant la peau de pêche ou le suède. Elles sont par ailleurs biodégradables et donc récupérables et recyclables, ce qui n'est pas le cas des feuilles de polystyrène expansé. Ces feuilles sont par ailleurs plus opaques et présentent une bonne aptitude à l'impression, notamment par suite de la compressibilité de la couche 15 enduite et de la bonne réceptivité aux encres apportée par les charges minérales.

Enfin, cette technique est simple, économique à mettre en oeuvre et ne nécessite pas un appareillage particulier.

Elle peut être utilisée avec des compositions de couchage courantes en papeterie, auxquelles il suffit d'incorporer des microsphères sans autre additif coûteux ou difficile à manipuler, ce qui donne une grande souplesse de mise en oeuvre.

Ces compositions d'enduction sont peu chères par rapport à ce que propose la technique antérieure, du fait de la part importante 25 des charges minérales. De plus, l'incorporation de microsphères telles quelles supprime les problèmes d'incompatibilité que pourrait poser l'incorporation de sphères en dispersion dans une solution organique d'un polymère.

La technique proposée peut être réalisée avec les matériaux 30 d'enduction existant en papeterie et notamment avec les matériaux d'enduction incorporés aux machines qui fabriquent la feuille de papier, ce qui permet une production "en continu" particulièrement économique.

Tous ces avantages permettent d'utiliser ces feuilles avec succès 35 cès comme feuilles antidérapantes, par exemple, pour la fabrication des nappes, de cartons, de cartons ondulés, d'intercalaires pour le transport des marchandises, d'emballages qui ne glissent pas au gerbage, de sous-mains, de dessous d'objets quelconques, etc. Une application avantageuse est celle des "sets" de table, d'autant que ces 40 feuilles sont compatibles avec les exigences de la réglementation

concernant les produits susceptibles d'être mis en contact avec des aliments, puisque aussi bien les feuilles de papier utilisées pour la fabrication que les produits entrant dans les compositions d'enduction sont eux-mêmes conformes à la réglementation en vigueur.

REVENDEICATIONS

1/ Feuille antidérapante du type constitué par une feuille-support revêtue sur l'une au moins de ses deux faces principales, d'une 5 couche d'enduction contenant une matière antidérapante, caractérisée en ce que la couche antidérapante est formée par une composition en soi connue pour le couchage du papier, dans laquelle, sont dispersées des microsphères creuses et déformables en matière plastique.

2/ Feuille selon revendication 1, caractérisée en ce que la 10 feuille-support est choisie dans le groupe formé par le papier, le carton, les étoffes, les non-tissés, les films en matière plastique et les feuilles métalliques.

3/ Feuille selon revendications 1 et 2, caractérisée en ce que les microsphères creuses et déformables sont à base de chlorure de 15 polyvinylidène.

4/ Feuille selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que les microsphères creuses et déformables sont à base d'un copolymère de polychlorure de vinylidène et d'acrylonitrile.

5/ Feuille selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée 20 en ce que les microsphères creuses et déformables représentent de 5 à 20% (cinq à vingt pour cent) en poids du poids de la couche antidérapante.

6/ Feuille selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée 25 en ce que la composition de couchage comporte des charges minérales et au moins un liant.

7/ Procédé pour la fabrication d'une feuille antidérapante selon l'une des revendications 1 à 6 du type dans lequel, de manière en soi connue :

- on enduit une feuille-support d'une couche contenant une matière antidérapante,

- on sèche la couche déposée,

- et on réceptionne la feuille ainsi préparée, caractérisé en ce que :

. on enduit la feuille-support à l'aide d'une composition de couchage pour le papier contenant pour partie appréciable des microsphères en matière plastique renfermant à l'intérieur un agent susceptible de s'expander sous l'effet de la chaleur,

: puis, en ce que l'on sèche la feuille enduite de manière en soi connue pour provoquer l'expansion de l'agent contenu à l'intérieur des microsphères.

8/ Procédé selon revendication 7, caractérisé en ce que les microsphères sont en polychlorure de vinylidène et l'agent d'expansion est de l'isobutane.

9/ Procédé selon l'une des revendications 7 et 8, caractérisé en ce que la composition de couchage est une dispersion aqueuse.

10/ Procédé selon l'une des revendications 7 et 8, caractérisé en ce que la composition de couchage est une dispersion en milieu organique.